

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PCT/EP200 4 / 0 5 3 3 1 6

(14. 12. 2004)

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 14 JAN 2005

WIPO

PCT

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen:

10 2004 005 208.5

Anmeldetag:

03. Februar 2004

Anmelder/Inhaber:

Degussa AG, 40474 Düsseldorf/DE

Bezeichnung:

Verwendung strahlenhärtbarer Harze auf Basis
hydrierter Keton- und Phenol-Aldehydharze

IPC:

C 09 D, C 09 J, C 08 L

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 2. April 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Stremme

Stremme

Verwendung strahlenhärtbarer Harze auf Basis hydrierter Keton- und Phenol-Aldehydharze

Die Erfindung betrifft die Verwendung strahlenhärtbarer Harze auf Basis carbonylhydrierter Keton-Aldehyd- und kernhydrierter Phenol-Aldehydharze.

Strahlenhärtbare Beschichtungsstoffe haben innerhalb der letzten Jahre zunehmend an Bedeutung gewonnen, da u. a. der Gehalt an flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) dieser Systeme gering ist.

Die filmbildenden Komponenten sind im Beschichtungsstoff relativ niedermolekular und deshalb niedrigviskos, so dass auf hohe Anteile organischer Lösemittel verzichtet werden kann. Dauerhafte Beschichtungen werden erhalten, indem nach Applikation des Beschichtungsstoffes ein hochmolekulares, polymeres Netzwerk durch z. B. Elektronenstrahlen oder UV-Licht initiierte Vernetzungsreaktionen gebildet wird.

Hartharze wie z. B. Keton-Aldehydharze werden in Beschichtungsstoffen z. B. als Additivharze eingesetzt, um bestimmte Eigenschaften wie Antrocknungsgeschwindigkeit, Glanz, Härte oder Kratzfestigkeit zu verbessern. Wegen ihres relativ geringen Molekulargewichtes besitzen übliche Keton-Aldehydharze eine geringe Schmelz- und Lösungsviskosität und dienen daher in Beschichtungsstoffen u. a. als filmbildende Funktionsfüllstoffe.

Üblicherweise verfügen Keton-Aldehydharze über Hydroxygruppen und können daher nur mit z. B. Polyisocyanaten oder Aminharzen vernetzt werden. Diese Vernetzungsreaktionen werden üblicherweise thermisch eingeleitet bzw. beschleunigt.

Für strahlungsinitiierte Vernetzungsreaktionen nach kationischen und/oder radikalischen Reaktionsmechanismen sind die Keton-Aldehydharze nicht geeignet.

Daher werden die Keton-Aldehydharze üblicherweise in strahlenhärtbaren Beschichtungsstoff-Systemen z. B. als filmbildende, passive, d. h. nicht vernetzende

Zusatzkomponente eingesetzt. Derartige Beschichtungen besitzen oft wegen der unvernetzten Anteile eine geringe Widerstandsfähigkeit gegenüber z. B. Benzin, Chemikalien oder Lösemitteln.

- 5 DE 23 45 624, EP 736 074, DE 28 47 796, DD 24 0318, DE 24 38 724, JP 09143396 beschreiben die Verwendung von Keton-Aldehyd- und Ketonharzen, z. B. Cyclohexanon-Formaldehydharzen in strahlungshärtbaren Systemen. Strahleninduzierte Vernetzungsreaktionen dieser Harze sind nicht beschrieben.

- 10 EP 0 902 065 beschreibt die Verwendung von nicht strahlungshärtbaren Harzen aus Harnstoff(derivaten), Ketonen oder Aldehyden als Zusatzkomponente im Gemisch mit strahlungshärtbaren Harzen.

- DE 24 38 712 beschreibt strahlungshärtende Druckfarben aus filmbildenden Harzen, Keton-
15 und Keton-Formaldehydharzen sowie polymerisierbaren Komponenten wie polyfunktionellen Acrylatestern mehrwertiger Alkohole. Dem Fachmann ist offensichtlich, dass eine strahleninduzierte Vernetzungsreaktion der modifizierten Keton-Aldehyd- und Ketonharze nur durch die Verwendung von ungesättigten Fettsäuren eintreten kann. Es ist jedoch bekannt, dass Harze mit einem hohen Ölgehalt z. B. zu unerwünschten Vergilbungen neigen und
20 deshalb in qualitativ hochwertigen Beschichtungen nur eingeschränkt eingesetzt werden können.

- US 4,070,500 beschreibt die Verwendung nicht-strahlungshärtbarer Keton-Formaldehyd-Harze als filmbildende Komponente in strahlungshärtbaren Tinten.

25

- Die Umwandlung der Carbonylgruppen in sekundäre Alkohole durch Hydrierung von Keton-Aldehydharzen wird seit langem praktiziert (DE-PS 8 70 022, DE 32 41 735). Ein typisches und bekanntes Produkt ist Kunstharz SK der Degussa AG. Ebenfalls bekannt sind Harze auf Phenolharzbasis, deren aromatische Einheiten durch Hydrierung in cycloaliphatische Gruppen
30 umgewandelt wurden, wobei ein Teil der Hydroxygruppen erhalten bleibt. Die Verwendung carbonyl- und kernhydrierter Keton-Aldehydharze auf Basis von Ketonen, die aromatische

Gruppen enthalten, ist ebenfalls möglich. Ein solches Harz wird in DE 33 34 631 beschrieben. Die OH-Zahl derartiger Produkte ist mit über 200 mg KOH/g sehr hoch.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, strahlenhärtbare Harze zur Verwendung in
5 Beschichtungsstoffen, Klebstoffen, Druckfarben und Tinten, Polituren, Lasuren, Pigmentpasten und Masterbatches, Spachtelmassen, Dicht- und Dämmstoffe und/oder Kosmetikartikel zu finden, die dauerhafte und widerstandsfähige Beschichtungen, Dichtungen und Verklebungen ergeben, nach Vernetzung unlöslich sind sowie eine hohe Härte und Abriebfestigkeit, eine geringe Vergilbungsneigung durch UV- bzw. thermische Belastung und
10 einen hohen Glanz und eine hohe Verseifungsstabilität besitzen.

Überraschender Weise konnte diese Aufgabe gelöst werden, indem carbonylhydrierte Keton-Aldehydharze und/oder kernhydrierte Phenolharze mit ethylenisch ungesättigten Gruppierungen als Hauptkomponente, Basiskomponente oder Zusatzkomponente in
15 strahlungshärtenden Beschichtungsstoffen, Klebstoffen, Druckfarben und Tinten, Polituren, Lasuren, Pigmentpasten und Masterbatches, Spachtelmassen, Dicht- und Dämmstoffen und/oder Kosmetikartikeln verwendet wurden.

Es hat sich gezeigt, dass die Verwendung der erfindungsgemäßen, strahlenhärtbaren Harze
20 auf Basis carbonylhydrierter Keton-Aldehyd- und kernhydrierter Phenol-Aldehydharze als Hauptkomponente, Basiskomponente oder Zusatzkomponente in strahlungshärtenden Beschichtungsstoffen, Klebstoffen, Druckfarben und Tinten, Polituren, Lasuren, Pigmentpasten und Masterbatches, Spachtelmassen, Kosmetikartikeln und / oder Dicht- und Dämmstoffen eine Absenkung der Viskosität bewirkt, so dass auf niedermolekulare
25 Bestandteile – insbesondere flüchtige, organische Lösemittel, die gegebenenfalls auch über reaktive Gruppen verfügen können (sog. Reaktivverdünner) – weitestgehend verzichtet werden kann, was aus umweltrelevanten und toxikologischen Gründen wünschenswert ist.

Die Verwendung der erfindungsgemäßen, strahlenhärtbaren Harze auf Basis
30 carbonylhydrierter Keton-Aldehyd- und kernhydrierter Phenol-Aldehydharze als Hauptkomponente, Basiskomponente oder Zusatzkomponente in strahlungshärtenden Beschichtungsstoffen, Klebstoffen, Druckfarben und Tinten, Polituren, Lasuren,

Pigmentpasten und Masterbatches, Spachtelmassen, Kosmetikartikeln und / oder Dicht- und Dämmstoffen bewirkt einen höheren Glanz und eine höhere Härte sowie Abriebfestigkeit, eine verbesserte Chemikalien- und Lösemittelbeständigkeit bei sehr hoher Verseifungsstabilität und geringer Vergilbungsneigung.

5

Außerdem wird die Haftung auf Substraten wie z. B. Metallen, Kunststoffen, Holz, Papier und Glas sowie mineralischen Untergründen verbessert, wodurch der Schutz dieser Substrate erhöht wird, z. B. durch Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit. Auch wird die Zwischenschichthaftung erhöht, so dass die Haftung weiterer applizierter Schichten erhöht wird.

10

Die Pigmentbenetzung wird ebenso wie die Stabilisierung der Pigmente verbessert. Es ist möglich, gleiche Farborte und Farbstärken mit einer geringeren Menge Pigment zu erreichen, werden die erfindungsgemäßen Produkte verwendet. Dies ist nicht zuletzt aus wirtschaftlichen Gründen besonders interessant, da sowohl hochpreisige Pigmente als auch additive Benetzungs- und Stabilisierungsmittel mindestens reduziert werden können.

15

Besonders bevorzugt ist die Verwendung der strahlenhärtbaren Harze als Hauptkomponente, Basiskomponente oder Zusatzkomponente in strahlungshärtenden Spachtelmassen, Primern, Füllern, Basis-, Deck- und Klarlacken, insbesondere auf Metallen, Kunststoffen, Holz, Papier, Textilien und Glas sowie mineralischen Untergründen.

20

Neben den strahlenhärtbaren Harzen können weitere Oligomere und/oder Polymere, ausgewählt aus der Gruppe der Polyurethane, Polyester, Polyacrylate, Polyolefine, Naturharze, Epoxidharze, Silikonöle und -harze, Aminharze, fluorhaltigen Polymere und ihre Derivate allein oder in Kombination enthalten sein. In Abhängigkeit der gewünschten Eigenschaften und der Art der Anwendung kann die Menge der weiteren Oligomere und/oder Polymere zwischen 98 und 5 % betragen.

25

Außerdem können die strahlenhärtbaren Harze auch Hilfs- und Zusatzstoffe, ausgewählt aus Inhibitoren, organischen Lösemitteln, die ggf. ungesättigte Gruppierungen enthalten, grenzflächenaktiven Substanzen, Sauerstoff- und/oder Radikalfängern, Katalysatoren,

30

Lichtschutzmitteln, Farbaufhellern, Photoinitiatoren, Photosensibilisatoren, Thixotropiermitteln, Hautverhinderungsmitteln, Entschäumern, Farbstoffen, Pigmenten, Füllstoffen und Mattierungsmitteln, enthalten. Die Menge variiert stark von Einsatzgebiet und Art des Hilfs- und Zusatzstoffes.

5

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung strahlenhärtbarer Harze, im Wesentlichen enthaltend

A) mindestens ein carbonylhydriertes Keton-Aldehydharz,
und/oder

10 B) mindestens ein kernhydriertes Phenol-Aldehydharz,
und

C) mindestens eine Verbindung, welche mindestens eine ethylenisch ungesättigte Gruppierung mit gleichzeitig mindestens einer gegenüber A) und/oder B) reaktive Gruppierung aufweist,

15 als Hauptkomponente, Basiskomponente oder Zusatzkomponente in strahlungshärtenden Beschichtungsstoffen, Klebstoffen, Druckfarben und Tinten, Polituren, Lasuren, Pigmentpasten und Masterbatches, Spachtelmassen, Dicht- und Dämmstoffen und/oder Kosmetikartikeln.

20 Gegenstand ist auch die Verwendung strahlenhärtbarer Harze, erhalten durch polymeranaloge Umsetzung von

A) mindestens einem carbonylhydrierten Keton-Aldehydharz,
und/oder

B) mindestens einem kernhydrierten Phenol-Aldehydharz,

25 mit

C) mindestens einer Verbindung, welche mindestens eine ethylenisch ungesättigte Gruppierung und gleichzeitig mindestens eine gegenüber A) und B) reaktive Gruppierung aufweist,

30 als Hauptkomponente, Basiskomponente oder Zusatzkomponente in strahlungshärtenden Beschichtungsstoffen, Klebstoffen, Druckfarben und Tinten, Polituren, Lasuren, Pigmentpasten und Masterbatches, Spachtelmassen, Dicht- und Dämmstoffen und/oder Kosmetikartikeln.

Im Folgenden werden die erfindungsgemäßen, strahlenhärtbaren Harze auf Basis carbonylhydrierter Keton-Aldehyd- und kernhydrierter Phenol-Aldehydharze näher beschrieben.

5

Als Ketone zur Herstellung der carbonylhydrierten Keton-Aldehydharze (Komponente A) eignen sich alle Ketone, insbesondere Aceton, Acetophenon, Methyl ethylketon, tert.-Butylmethylketon, Heptanon-2, Pentanon-3, Methylisobutylketon, Cyclopentanon, Cyclododecanon, Mischungen aus 2,2,4- und 2,4,4-Trimethylcyclopentanon, Cycloheptanon und Cyclooctanon, Cyclohexanon und alle alkylsubstituierten Cyclohexanone mit einem oder mehreren Alkylresten, die insgesamt 1 bis 8 Kohlenwasserstoffatome aufweisen, einzeln oder in Mischung. Als Beispiele alkylsubstituierter Cyclohexanone können 4-tert.-Amylcyclohexanon, 2-sek.-Butylcyclohexanon, 2-tert.-Butylcyclohexanon, 4-tert.-Butylcyclohexanon, 2-Methylcyclohexanon und 3,3,5-Trimethylcyclohexanon genannt werden.

15

Im Allgemeinen können aber alle in der Literatur für Ketonharzsynthesen als geeignet genannten Ketone, in der Regel alle C-H-aciden Ketone, eingesetzt werden. Bevorzugt werden carbonylhydrierte Keton-Aldehydharze auf Basis der Ketone Acetophenon, Cyclohexanon, 4-tert.-Butylcyclohexanon, 3,3,5-Trimethylcyclohexanon und Heptanon allein oder in Mischung.

20

Als Aldehyd-Komponente der carbonylhydrierten Keton-Aldehydharze (Komponente A) eignen sich prinzipiell unverzweigte oder verzweigte Aldehyde, wie z. B. Formaldehyd, Acetaldehyd, n-Butyraldehyd und/oder iso-Butyraldehyd, Valerianaldehyd sowie Dodecanal. Im Allgemeinen können alle in der Literatur für Ketonharzsynthesen als geeignet genannten Aldehyde eingesetzt werden. Bevorzugt wird jedoch Formaldehyd allein oder in Mischungen verwendet.

25

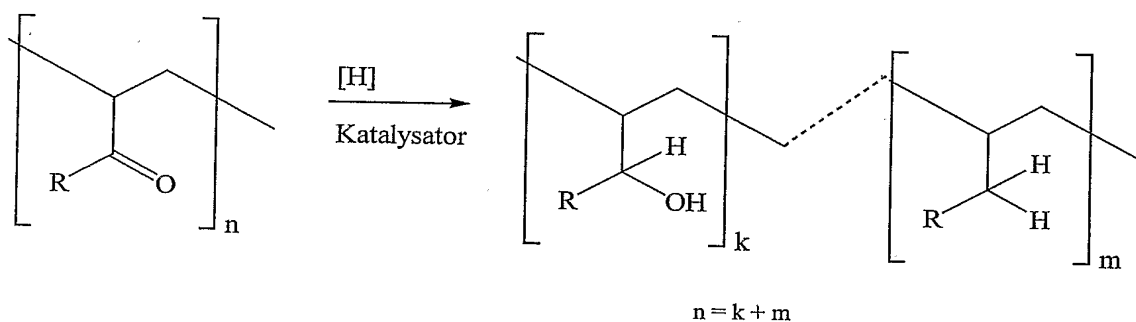
Das benötigte Formaldehyd wird üblicherweise als ca. 20 bis 40 Gew.-%ige wässrige oder alkoholische (z. B. Methanol oder Butanol) Lösung eingesetzt. Andere Einsatzformen des Formaldehyds wie z. B. auch die Verwendung von para-Formaldehyd oder Trioxan sind

30

ebenfalls möglich. Aromatische Aldehyde, wie z. B. Benzaldehyd, können in Mischung mit Formaldehyd ebenfalls enthalten sein.

- 5 Besonders bevorzugt werden als Ausgangsverbindungen für die Komponente A) carbonylhydrierte Harze aus Acetophenon, Cyclohexanon, 4-tert.-Butylcyclohexanon, 3,3,5-Trimethylcyclohexanon sowie Heptanon allein oder in Mischung und Formaldehyd eingesetzt.

- 10 Die Harze aus Keton und Aldehyd werden in Gegenwart eines Katalysators mit Wasserstoff bei Drücken von bis zu 300 bar hydriert. Dabei wird die Carbonylgruppe des Keton-Aldehydharzes in eine sekundäre Hydroxygruppe umgewandelt. Je nach Reaktionsbedingungen kann ein Teil der Hydroxygruppen abgespalten werden, so dass Methylengruppen resultieren. Zur Veranschaulichung dient folgendes Schema:

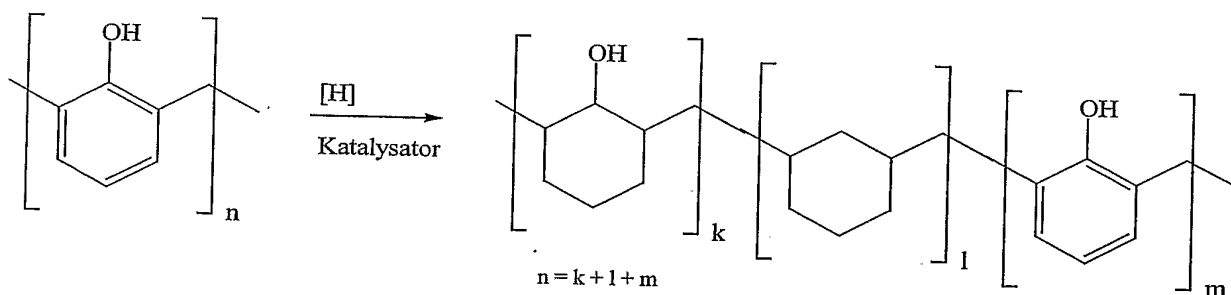


Als Komponente B) werden kernhydrierte Phenol-Aldehydharze des Novolaktyps unter Verwendung von Aldehyden wie z. B. Formaldehyd, Butyraldehyd oder Benzaldehyd bevorzugt Formaldehyd, eingesetzt. Im untergeordneten Maße können nicht hydrierte Novolake verwendet werden, die dann aber geringere Lichtechtheiten besitzen.

- 20 Besonders geeignet als Komponentenete B) sind kernhydrierte Harze auf Basis alkylsubstituierter Phenole. Im Allgemeinen können alle in der Literatur für Phenolharzsynthesen als geeignet genannten Phenole eingesetzt werden.

Als Beispiel für geeignete Phenole seien Phenol, 2- und 4-tert.-Butylphenol, 4-Amylphenol, Nonylphenol, 2-, und 4-tert.-Octylphenol, Dodecylphenol, Kresol, Xylenole sowie Bisphenole genannt. Sie können allein oder in Mischung verwendet werden.

- 5 Ganz besonders bevorzugt werden kernhydrierte, alkylsubstituierte Phenol-Formaldehydharze des Novolaktyps eingesetzt. Bevorzugte Phenolharze sind Umsetzungsprodukte aus Formaldehyd und 2- und 4-tert.-Butylphenol, 4-Amylphenol, Nonylphenol, 2-, und 4-tert.-Octylphenol sowie Dodecylphenol.
- 10 Die Hydrierung der Novolake erfolgt in Gegenwart eines geeigneten Katalysators mit Wasserstoff. Dabei wird durch die Wahl des Katalysators der aromatische Ring in einen cycloaliphatischen umgewandelt. Durch geeignete Wahl der Parameter bleibt die Hydroxygruppe erhalten.
- 15 Zur Veranschaulichung dient folgendes Schema:



- Durch die Wahl der Hydrierbedingungen können auch die Hydroxygruppen hydriert werden, so dass cycloaliphatische Ringe entstehen. Die kernhydrierten Harze besitzen OH-Zahlen von 50 bis 450 mg KOH/g, bevorzugt 100 bis 350 mg KOH/g, besonders bevorzugt von 150 bis 300 mg KOH/g. Der Anteil an aromatischen Gruppen liegt unter 50 Gew.-%, bevorzugt unter 30 Gew.-%, besonders bevorzugt unter 10 Gew.-%.
- 20

Die der Erfindung zugrundeliegenden strahlenhärtbaren Harze werden durch polymeranaloge Umsetzung der carbonylhydrierten Keton-Aldehydharze und/oder der kernhydrierten Phenolharze in der Schmelze oder in Lösung eines geeigneten Lösemittels mit der Komponente C) erhalten. Geeignet als Komponente C) sind Maleinsäureanhydrid,

25

(Meth)acrylsäurederivaten wie z. B. (Meth)acryloylchlorid, Glycidyl(meth)acrylat, (Meth)acrylsäure und/oder deren niedermolekularen Alkylestern und/oder Anhydriden allein oder in Mischung. Darüber hinaus lassen sich strahlenhärtbare Harze erhalten durch Umsetzung der carbonylhydrierten Keton-Aldehydharze und kernhydrierten Phenolharze mit

5 Isocyanaten, die über eine ethylenisch ungesättigte Gruppierung verfügen, wie z. B. (Meth)acryloylisocyanat, α,α -Dimethyl-3-isopropenylbenzylisocyanat, (Meth)acrylalkylisocyanat mit Alkylspacern, die über ein bis 12, bevorzugt 2 bis 8, besonders bevorzugt 2 bis 6 Kohlenstoffatome verfügen, wie z. B. Methacrylethylisocyanat, Methacrylbutylisocyanat. Außerdem haben sich Umsetzungsprodukte aus Hydroxyalkyl(meth)acrylaten, deren

10 Alkylspacer über ein bis 12, bevorzugt 2 bis 8, besonders bevorzugt 2 bis 6 Kohlenstoffatome verfügen, und Diisocyanaten wie z. B. Cyclohexandiisocyanat, Methylcyclohexandiisocyanat, Ethylcyclohexandiisocyanat, Propylcyclohexandiisocyanat, Methyl-diethylcyclohexandiisocyanat, Phenylendiisocyanat, Toluylendiisocyanat, Bis(isocyanatophenyl)methan, Propandiisocyanat, Butandiisocyanat, Pentandiisocyanat, Hexandiisocyanat, wie

15 Hexamethylendiisocyanat (HDI) oder 1,5-Diisocyanato-2-methylpentan (MPDI), Heptandiisocyanat, Octandiisocyanat, Nonandiisocyanat, wie 1,6-Diisocyanato-2,4,4-trimethylhexan oder 1,6-Diisocyanato-2,2,4-trimethylhexan (TMDI), Nonantriisocyanat, wie 4-Isocyanatomethyl-1,8-octandiisocyanat (TIN), Dekandi- und triisocyanat, Undekandi- und -triisocyanat, Dodekandi- und -triisocyanat, Isophorondiisocyanat (IPDI),

20 Bis(isocyanatomethylcyclohexyl)methan (H_{12} MDI), Isocyanatomethylmethylcyclohexylisocyanat, 2,5(2,6)-Bis(isocyanato-methyl)bicyclo[2.2.1]heptan (NBDI), 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan (1,3- H_6 -XDI) oder 1,4-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan (1,4- H_6 -XDI) allein oder in Mischung als vorteilhaft erwiesen. Als Beispiele seien die Umsetzungsprodukte im molaren Verhältnis von 1:1 von Hydroxyethylacrylat und/oder

25 Hydroxyethylmethacrylat mit Isophorondiisocyanat und/oder H_{12} MDI und/oder HDI genannt.

Eine andere bevorzugte Klasse von Polyisocyanaten sind die durch Trimerisierung, Allophanatisierung, Biuretisierung und/oder Urethanisierung der einfachen Diisocyanate hergestellten Verbindungen mit mehr als zwei Isocyanatgruppen pro Molekül, beispielsweise

30 die Umsetzungsprodukte dieser einfachen Diisocyanate, wie beispielsweise IPDI, HDI und/oder HMDI mit mehrwertigen Alkoholen (z. B. Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit) bzw. mehrwertigen Polyaminen oder die Triisocyanurate, die durch

Trimerisierung der einfachen Diisocyanate, wie beispielsweise IPDI, HDI und HMDI, erhältlich sind.

5 Gegebenenfalls kann ein geeigneter Katalysator zur Herstellung der erfindungsgemäßen Harze eingesetzt werden. Geeignet sind alle in der Literatur bekannten Verbindungen, die eine OH-NCO-Reaktion beschleunigen, wie z.B. Diazabicyclooctan (DABCO) oder Dibutylzinndilaurat (DBTL).

10 Je nach Verhältnis der Edukte zueinander werden Harze erhalten, die gering bis hoch funktionell sind. Durch die Wahl der Edukte ist auch die Einstellung der späteren Härte des vernetzten Films möglich. Wird z.B. ein Hartharz wie das hydrierte Acetophenon-Formaldehydharz mit α,α -Dimethyl-3-isopropenylbenzylisocyanat umgesetzt, werden Produkte höherer Härte erhalten als durch die Verwendung von (Meth)acrylethylisocyanat und/oder Hydroxyethylacrylat-Isophorondiisocyanat-Addukten; die Flexibilität ist allerdings
15 dann geringer. Auch hat sich gezeigt, dass die Reaktivität von sterisch wenig gehinderten ethylenisch ungesättigten Verbindungen – wie z. B. von Hydroxyethylacrylat – gegenüber der durch UV-Licht induzierten Vernetzungsreaktion höher ist als bei solchen, die sterisch gehindert sind wie z. B. α,α -Dimethyl-3-isopropenylbenzylisocyanat.

20 Es ist auch möglich, einen Teil der carbonylhydrierten Keton-Aldehydharze A) und / oder kernhydrierten Phenol-Aldehydharze B) durch weitere hydroxyfunktionelle Polymere wie z. B. hydroxyfunktionelle Polyether, Polyester und / oder Polyacrylate zu ersetzen. Dabei können direkt Mischungen dieser Polymere mit den Komponenten A) und / oder B) polymeranalog mit Komponente C) umgesetzt werden. Es hat sich gezeigt, dass zunächst
25 auch Addukte von A) und / oder B) mit z. B. hydroxyfunktionellen Polyethern, Polyestern und / oder Polyacrylaten unter Verwendung der genannten Di- und / oder Triisocyanate hergestellt werden können, die dann erst mit Komponente C) polymeranalog umgesetzt werden. Im Gegensatz zu den „reinen“ carbonylhydrierten Keton-Aldehydharzen A) und / oder kernhydrierten Phenol-Aldehydharz B) können hierdurch Eigenschaften, wie z. B.
30 Flexibilität, Härte noch besser eingestellt werden. Die weiteren hydroxyfunktionellen Polymere besitzen in der Regel Molekulargewichte M_n zwischen 200 und 10 000 g/mol, bevorzugt zwischen 300 und 5 000 g/mol.

Die Herstellung der erfindungszugrundeliegenden Harze erfolgt in der Schmelze oder in Lösung eines geeigneten, organischen Lösemittels des carbonylhydrierten Keton-Aldehydharzes und/oder kernhydrierten Phenol-Aldehydharzes.

- 5 Das organische Lösemittel kann dabei ggf. ebenfalls über ungesättigte Gruppierungen verfügen und wirkt dann direkt als Reaktivverdünner in der späteren Anwendung.

Hierzu wird in einer bevorzugten Ausführungsform I

- 10 zu der Lösung oder Schmelze des carbonylhydrierten Keton-Aldehydharzes A) und/oder kernhydrierten Phenol-Aldehydharzes B) die Verbindung, welche zum einen mindestens eine ethylenisch ungesättigte Gruppierung und gleichzeitig mindestens eine gegenüber A) und B) reaktive Gruppierung aufweist, ggf. in Anwesenheit eines geeigneten Katalysators zugegeben.

- Je nach Reaktivität der Komponente C) wird die Temperatur der Umsetzung gewählt. Bei
15 Verwendung von Isocyanaten als Komponente C) haben sich Temperaturen zwischen 30 und 150 °C, bevorzugt zwischen 50 und 140 °C bewährt.

- Das gegebenenfalls enthaltene Lösemittel kann falls gewünscht nach beendeter Reaktion abgetrennt werden, wobei dann in der Regel ein Pulver des erfindungsgemäßen Produktes
20 erhalten wird.

- Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, 1 mol des carbonylhydrierten Keton-Aldehydharzes und/oder kernhydrierten Phenol-Aldehydharzes – bezogen auf M_n – mit 0,5 bis 15 mol, bevorzugt 1 bis 10 mol, besonders 2 bis 8 mol der ungesättigten Verbindung (Komponente C)
25 zur Reaktion zu bringen.

In einer bevorzugten Ausführungsform II

- wird zu der Lösung oder Schmelze des carbonylhydrierten Keton-Aldehydharzes A) und/oder kernhydrierten Phenol-Aldehydharzes B) und dem hydroxyfunktionellen Polymer, wie z. B.
30 Polyether, Polyester und / oder Polyacrylat die Verbindung, welche mindestens eine ethylenisch ungesättigte Gruppierung und gleichzeitig mindestens eine gegenüber A) und B)

und dem zusätzlichen Polymer reaktive Gruppierung aufweist, ggf. in Anwesenheit eines geeigneten Katalysators zugegeben.

- Je nach Reaktivität der Komponente C) wird die Temperatur der Umsetzung gewählt. Bei
5 Verwendung von Isocyanaten als Komponente C) haben sich Temperaturen zwischen 30 und 150 °C, bevorzugt zwischen 50 und 140 °C bewährt.

Das ggf. enthaltene Lösemittel kann falls gewünscht nach beendeter Reaktion abgetrennt werden, wobei dann in der Regel ein Pulver des erfindungsgemäßen Produktes erhalten wird.

- 10 Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, 1 mol der Komponente A) und / oder Komponente B) und / oder zusätzlicher Polymere – bezogen auf M_n – mit 0,5 bis 15 mol, bevorzugt 1 bis 10 mol, besonders 2 bis 8 mol der ungesättigten Verbindung (Komponente C) zur Reaktion zu bringen.

- 15 In einer bevorzugten Ausführungsform III

wird zu der Lösung oder Schmelze des carbonylhydrierten Keton-Aldehydharzes A) und/oder kernhydrierten Phenol-Aldehydharzes B) und dem hydroxyfunktionellen Polymer, wie z. B. Polyether, Polyester und / oder Polyacrylat ein di- und / oder trifunktionelles Isocyanat gegeben und ein hydroxyfunktionelles Präaddukt hergestellt. Erst dann wird die Verbindung,
20 welche mindestens eine ethylenisch ungesättigte Gruppierung und gleichzeitig mindestens eine gegenüber A) und B) und dem zusätzlichen Polymer reaktive Gruppierung aufweist, ggf. in Anwesenheit eines geeigneten Katalysators zugegeben.

- Je nach Reaktivität der Komponente C) wird die Temperatur der Umsetzung gewählt. Bei
25 Verwendung von Isocyanaten als Komponente C) haben sich Temperaturen zwischen 30 und 150 °C, bevorzugt zwischen 50 und 140 °C bewährt.

Das ggf. enthaltene Lösemittel kann falls gewünscht nach beendeter Reaktion abgetrennt werden, wobei dann in der Regel ein Pulver des erfindungsgemäßen Produktes erhalten wird.

- 30 Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, 1 mol der Komponente A) und / oder Komponente B) und / oder zusätzlicher Polymere – bezogen auf M_n – mit 0,5 bis 15 mol, bevorzugt 1 bis 10 mol,

besonders 2 bis 8 mol der ungesättigten Verbindung (Komponente C) zur Reaktion zu bringen.

In Gegenwart geeigneter Photoinitiatoren, ggf. in Anwesenheit geeigneter Photosensibilisatoren lassen sich diese Harze durch Bestrahlung in polymere, unlösliche Netzwerke überführen, die, je nach Gehalt ethylenisch ungesättigter Gruppen, Elastomere bis Duroplaste ergeben.

Die folgenden Beispiele sollen die gemachte Erfindung weiter erläutern aber nicht ihren Anwendungsbereich beschränken:

Beispiel 1 (UV 17):

Die Synthese erfolgt, indem 1 mol Kunstharz SK (Degussa AG; hydriertes Harz aus Acetophenon und Formaldehyd OHZ = 240 mg KOH/g (Acetanhydridmethode), $M_n \sim 1000$ g/mol) mit 1,5 mol eines Umsetzungsproduktes aus IPDI und Hydroxyethylacrylat im Verhältnis 1:1 in Anwesenheit von 0,2 % (auf Harz) 2,6-Bis(tert-butyl)-4-methylphenol (Ralox BHT, Degussa AG) und 0,1 % Dibutylzinndilaurat (auf Harz, 65%ig in Methoxypropylacetat) in einem Dreihalskolben mit Rührer, Rückflusskühler und Thermofühler in Stickstoffatmosphäre solange bei 80 °C zur Reaktion gebracht werden, bis eine NCO-Zahl von kleiner 0,1 erreicht ist. Es wird eine helle, klare Lösung mit einer dynamischen Viskosität von 51,56 Pa·s erhalten.

Beispiel 2 (UV 19):

1 mol Kunstharz SK (Degussa AG; OHZ = 240 mg KOH/g (Acetanhydridmethode), $M_n \sim 1000$ g/mol) und 4 mol eines Umsetzungsproduktes aus IPDI und Hydroxyethylacrylat im Verhältnis 1:1 werden in Anwesenheit von 0,2 % (auf Harz) 2,6-Bis(tert-butyl)-4-methylphenol (Degussa AG) sowie 0,1 % Dibutylzinndilaurat (auf Harz, 65%ig in Methoxypropylacetat) in einem Dreihalskolben mit Rührer, Rückflusskühler und Thermofühler in Stickstoffatmosphäre bis zu einer NCO-Zahl unter 0,1 bei 80 °C zur Reaktion gebracht. Die erhaltene Lösung mit einer dynamischen Viskosität von 26,2 Pa·s ist hell und klar.

Anwendungsbeispiele

Als Basisharz (UV 20) diente ein Addukt aus Trimethylolpropan, IPDI, Terathane 650 sowie Hydroxyethylacrylat, 70%ig gelöst in MOP-Acetat, Viskosität 23 °C = 19,2 Pas.

- 5 Zum Vergleich wurden außerdem das physikalisch zugemischte, nicht vernetzende Kunstharz SK untersucht.

Viskositäten der unterschiedlichen Systeme 50%ig in MOP-Acetat ohne Photoinitiator

| Nummer | Mischungsverhältnis Feststoff | dyn. Viskosität 23°C |
|--------------------|----------------------------------|-------------------------|
| Reinsysteme | | |
| 481 | A-UV 20 | 775 mPas |
| 478 | A-UV 17 | 430 mPas |
| 480 | A-UV 19 | 370 mPas |
| Mischungen | | |
| 494 | A-UV 20 : Kunstharz SK= 95 : 5 | 760 mPas |
| 495 | A-UV 20 : Kunstharz SK= 90 : 10 | 750 mPas |
| 482 | A-UV 20 : A-UV 17 = 95 : 5 | 740 mPas |
| 483 | A-UV 20 : A-UV 17 = 90 : 10 | 720 mPas |
| 484 | A-UV 20 : A-UV 17 = 80 : 20 | 670 mPas |
| 488 | A-UV 20 : A-UV 19 = 95 : 5 | 750 mPas |
| 489 | A-UV 20 : A-UV 19 = 90 : 10 | 710 mPas |
| 490 | A-UV 20 : A-UV 19 = 80 : 20 | 650 mPas |

Mit zunehmendem Anteil der erfindungsgemäßen Produkte sinkt die dynamische Viskosität der Formulierungen.

Zusammenfassung der ermittelten Lackdaten

Die Mischungen wurden mit Darocure 1173 versehen (Menge s. Tab.) und mit einem Rakel auf Metallbleche aufgezogen. Die Systeme sind lösemittelhaltig; deshalb wurde im Umluftofen 30 min bei 80 °C vorgetrocknet. Dann wurden die Filme mittels UV-Licht (Quecksilber-Mitteldruck-Lampe, 70 W / optischer Filter 350 nm) ausgehärtet (Zeitangabe in Tab.).

| Lack-Nr. | Harz Misch. | 1173 | nfA. | UV- | Lackdaten | | | | | | | | |
|----------|-----------------------------|----------|------|----------------------|-----------------------------|--------------|------|-------------|-----|--------------------|-----------------|------------------|------------------------|
| | a.H | [% a.H.] | [%] | Härtung Mini-Cure | SD μ | GS / Tesa | HB | ET | HK | KS | Peugeot Test | MEK - Test | Verlauf |
| 481 | A-UV 20 Standard | 1,50 | 50,4 | 6" | n.m. zu weich, klebt leicht | | | | | | | | minimal unruhige OB |
| | | | | 2 x 6" | 31-39 | 2B / 5B | n.m. | n.m. | 38 | >80 dir >80 rev | o | >150 ++ | |
| | | | | 3 x 6" | 30-39 | 1B / 5B | n.m. | n.m. | 53 | >80 dir >80 rev | o/+ | >150 ++ | |
| 481 B | A-UV 20 | 3,00 | 50,7 | 6" | n.m klebt leicht | | | | | 46 | | | minimal unruhige ob |
| | | | | 2 x 6" | 28-36 | 5B | 71 | 10 | 48 | >80 | o | >150++ | |
| | | | | 3 x 6" | 30-38 | 5B | 67 | >9 | 45 | >80 | o | >150++ | |
| 478 | A-UV 17 | 1,50 | 50,4 | 6" | 32-38 | 5B | n.m. | <0,5 | 192 | <10 | ++ | 39 | leicht unruhige OB |
| | | | | 2 x 6" | 32-42 | 4-5B / 5B | n.m. | <0,5 | 201 | <10 | ++ | 64 | |
| | | | | 3 x 6" | 33-47 | 4-5B / 5B | 111 | <0,5 | 203 | <10 | ++ | 140 | |
| 480 | A-UV 19 | 1,50 | 50,4 | 6" | 35-38 | 4-5B / 5B | n.m. | <0,5 | 194 | <10 | ++ | 120 | leicht unruhige OB |
| | | | | 2 x 6" | 35-38 | 4-5B / 5B | 143 | <0,5 | 202 | <10 | ++ | >150++ | |
| | | | | 3 x 6" | 34-39 | 4-5B / 5B | 143 | <0,5 | 200 | <10 | ++ | >150++ | |
| 494 | A-UV 20 95 Kunsth. SK 5 | 1,50 | 50,4 | 3 x 6" | 28-33 | 0-1B / 5B | 71 | 9 / >9,5 | 48 | >80 | o/+ | >150 o | minimal unruhige OB |
| 495 | A-UV 20 90 Kunsth. SK 10 | 1,50 | 50,4 | 3 x 6" | 30-38 | 0B / 5B | 71 | 9 / >9,5 | 59 | >80 | o/+ | >150 (135) ++ | minimal unruhige OB |

1173 : Darocur 1173

- 10 Durch physikalische Zumischung der nicht substituierten Harze werden bereits Härte, Haftung, Peugeot- und MEK-Test verbessert. Mechanische Eigenschaften, wie durch Impacttest und Erichsentiefung ermittelbar, werden jedoch verschlechtert.

| Lack-Nr. | Harz Misch. a.H | 1173 [% a.H.] | nfA. [%] | UV- Härtung Mini-Cure | Lackdaten | | | | | | | | Verlauf |
|----------|--------------------------|------------------|-------------|-----------------------------|-----------|---|----|-----------|-----|-----|-----------------|-----------------|------------------------|
| | | | | | SD μ | GS / Tesa | HB | ET | HK | KS | Peugeot Test | MEK - Test | |
| 482 | A-UV 20 95 A-UV 17 5 | 1,50 | 50,4 | 3 x 6" | 30-37 | 0-1B / 5B | 71 | 9 | 78 | >80 | ++ | >150 o/+ | leicht unruhige OB |
| 483 | A-UV 20 90 A-UV 17 10 | 1,50 | 50,4 | 3 x 6" | 30-33 | 0B / 5B | 77 | 10 | 101 | >80 | ++ | >150 +/++ | minimal unruhige OB |
| | | | | 3 x 6" | 31-33 | Folie vor Messung der Werte vom Glas entfernt | | | | | | | |
| 484 | A-UV 20 80 A-UV 17 20 | 1,50 | 50,4 | 3 x 6" | 30-36 | 0-1B / 5B | 91 | 8,5/9 | 146 | >80 | ++ | >150 +/++ | ok |
| | | | | 3 x 6" | 31-32 | Folie vor Messung der Werte vom Glas entfernt | | | | | | | |
| 488 | A-UV 20 95 A-UV 19 5 | 1,50 | 50,4 | 3 x 6" | 31-38 | 0-1B / 5B | 71 | 10 | 66 | >80 | o/+ | >150 ++ | minimal unruhige OB |
| 489 | A-UV 20 90 A-UV 19 10 | 1,50 | 50,4 | 3 x 6" | 28-38 | 0B / 5B | 77 | 9,5 | 84 | >80 | o/+ | >150 ++ | minimal unruhige OB |
| | | | | 3 x 6" | 29-37 | 0-1B / 5B | 83 | 9 >9,5 | 75 | >80 | o | >150(121) ++ | |
| 490 | A-UV 20 80 A-UV 19 20 | 1,50 | 50,4 | 3 x 6" | 32-38 | 1-2B / 5B | 91 | 7,5/7 | 147 | >80 | ++ | >150/-- | minimal unruhige OB |

1173 : Darocur 1173

5 Durch chemische Vernetzung der erfindungsgemäßen Produkte mit dem Klarlack werden die Härte und die Haftung erhöht. Die Superbenzinbeständigkeit (Peugeot-Test) und die Lösemittelbeständigkeit (MEK-Test) werden ebenfalls verbessert. Mechanische Eigenschaften, die bei den rein physikalischen Zumischungen verschlechtert wurden, werden ebenfalls verbessert, was sich in guten Werten bei Impacttest und Erichsentiefung ausdrückt.

Yellowness-Index

Die Untersuchungen erfolgten am freien Film. Die Mischungen wurden mit Darocure 1173 versehen, auf Glas aufgezogen, 30 min bei 80 °C getrocknet und dreimal 6 s bestrahlt. Der Yi-Nullwert des Untergrundes liegt bei 0,08.

5

| Lack-Nr. | Harze | | Kunstharz- Gehalt | SD | Yi-Werte | | | |
|-------------------------------------|------------|----|----------------------|-------|----------|----------|----------------|----------------|
| | FS | | [% a.H.] | μ | Ausgang | 1h 120°C | 1h 160°C | 1h 200°C |
| Abmischung mit reinen Kunstharzen | | | | | | | | |
| 481 | A-UV 20 | | - | 31-32 | 0,4 | 0,4 | 1,7 | 50,4 24-27μ |
| 494 | A-UV 20 | 95 | 5,0 | 31-34 | 0,2 | 0,3 | 2,7 | 40,4 |
| | Kunsth. SK | 5 | | | | | | |
| 495 | A-UV 20 | 90 | 10,0 | 31-34 | 0,3 | 0,4 | 1,7 | 36,3 |
| | Kunsth. SK | 10 | | | | | | |
| Abmischung mit Kunstharz A - Addukt | | | | | | | | |
| 482 | A-UV 20 | 95 | 3,0 | 30-32 | 0,2 | 0,4 | 1,2 | 44,6 25-28μ |
| | A-UV 17 | 5 | | | | | | |
| 483 | A-UV 20 | 90 | 5,9 | 31-33 | 0,5 | 0,5 | 2 | 38 27-31μ |
| | A-UV 17 | 10 | | | | | | |
| 484 | A-UV 20 | 80 | 11,8 | 31-32 | 0,2 | 0,5 | 2,5 | 28,6 |
| | A-UV 17 | 20 | | | | | | |
| 488 | A-UV 20 | 95 | 1,8 | 30-32 | 0,2 | 0,3 | 1,6 28-31 μ | 40,4 27-30μ |
| | A-UV 19 | 5 | | | | | | |
| 489 | A-UV 20 | 90 | 3,5 | 30-32 | 0,2 | 0,3 | 2,5 | 42,2 26-29μ |
| | A-UV 19 | 10 | | | | | | |
| 490 | A-UV 20 | 80 | 7,0 | 30-32 | 0,2 | 0,3 | 2,2 | 33,5 28-30μ |
| | A-UV 19 | 20 | | | | | | |

B = Doppelte Darocure 1173 Menge (siehe Lackdaten)

Die Vergilbungsneigung wird im Vergleich zum Standardsystem insbesondere bei Exposition hoher Temperaturen verbessert.

Abkürzungen

DBTL: Dibutylzinndilaurat

ET: Erichsentiefung

HB: Buchholzhärte

5 HK: Pendelhärte nach König

IPDI: Isophorondiisocyanat

KS: Kugelschlag

MEK-Test: Beständigkeit gegenüber Butanon

MOP-Acetat : Methoxypropylacetat

10 nfA.: nicht flüchtige Bestandteile

Peugeot-Test: Superbenzinbeständigkeit

SD : Schichtstärke

Patentansprüche:

1. Verwendung strahlenhärtbarer Harze, im Wesentlichen enthaltend
- 5 A) mindestens ein carbonylhydriertes Keton-Aldehydharz
und/oder
B) mindestens ein kernhydriertes Phenol-Aldehydharz
und
C) mindestens eine Verbindung, welche mindestens eine ethylenisch ungesättigte
10 Gruppierung mit gleichzeitig mindestens eine gegenüber A) und/oder B) reaktive
Gruppierung aufweist,
als Hauptkomponente, Basiskomponente oder Zusatzkomponente in
strahlungshärtenden Beschichtungsstoffen, Klebstoffen, Druckfarben und Tinten,
Polituren, Lasuren, Pigmentpasten und Masterbatches, Spachtelmassen, Dicht- und
Dämmstoffen und/oder Kosmetikartikeln.
- 15 2. Verwendung strahlenhärtbarer Harze, erhalten durch polymeranaloge Umsetzung von
- A) mindestens einem carbonylhydrierten Keton-Aldehydharz
und/oder
B) mindestens einem kernhydrierten Phenol-Aldehydharz
20 mit
C) mindestens einer Verbindung, welche mindestens eine ethylenisch ungesättigte
Gruppierung und gleichzeitig mindestens eine gegenüber A) und B) reaktive
Gruppierung aufweist,
als Hauptkomponente, Basiskomponente oder Zusatzkomponente in
25 strahlungshärtenden Beschichtungsstoffen, Klebstoffen, Druckfarben und Tinten,
Polituren, Lasuren, Pigmentpasten und Masterbatches, Spachtelmassen, Dicht- und
Dämmstoffen und/oder Kosmetikartikeln.
- 30 3. Verwendung strahlenhärtbarer Harze nach Anspruch 1 oder 2, erhalten durch
polymeranaloge Umsetzung von
A) mindestens einem carbonylhydrierten Keton-Aldehydharz
und/oder

B) mindestens einem kernhydrierten Phenol-Aldehydharz mit

C) mindestens einer Verbindung, welche mindestens eine ethylenisch ungesättigte Gruppierung und gleichzeitig mindestens eine gegenüber A) und B) reaktive Gruppierung aufweist,
und mindestens einem weiteren hydroxyfunktionalisierten Polymer.

4. Verwendung strahlenhärtbarer Harze nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet,

dass als weitere hydroxyfunktionelle Polymere Polyether, Polyester und/oder Polyacrylat eingesetzt werden.

5. Verwendung strahlenhärtbarer Harze nach Anspruch 3 oder 4,

wobei Mischungen der weiteren Polymere mit den Keton-Aldehydharzen A) und/oder Phenol-Aldehydharzen B) polymeranalog mit Komponente C) umgesetzt werden.

6. Verwendung strahlenhärtbarer Harze nach Anspruch 3 bis 5,

wobei zunächst Addukte aus den Keton-Aldehydharzen A) und/oder Phenol-Aldehydharzen B) mit den weiteren Polymeren unter Verwendung geeigneter Di- und/oder Triisocyanaten hergestellt werden, die erst dann mit Komponente C) polymeranalog umgesetzt werden.

7. Verwendung strahlenhärtbarer Harze nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet,

dass C-H-acide Ketone in der Komponente A) eingesetzt werden.

8. Verwendung strahlenhärtbarer Harze nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,

dass in den carbonylhydrierten Keton-Aldehydharzen der Komponente A), Ketone ausgewählt aus Aceton, Acetophenon, Methylethylketon, Heptanon-2, Pentanon-3, Methylisobutylketon, tert.-Butylmethylketon, Cyclopentanon, Cyclododecanon,

Mischungen aus 2,2,4- und 2,4,4-Trimethylcyclopentanon, Cycloheptanon, Cyclooctanon, Cyclohexanon als Ausgangsbindungen allein oder in Mischungen eingesetzt werden.

- 5 9. Verwendung strahlenhärtbarer Harze nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,
dass in den carbonylhydrierten Keton-Aldehydharzen der Komponente A) alkylsubstituierte Cyclohexanone mit einem oder mehreren Alkylresten, die insgesamt 1 bis 8 Kohlenwasserstoffatome aufweisen, einzeln oder in Mischung eingesetzt werden.

- 10 10. Verwendung strahlenhärtbarer Harze nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet,
dass in den carbonylhydrierten Keton-Aldehydharzen der Komponente A) 4-tert.-Amylcyclohexanon, 2-sek.-Butylcyclohexanon, 2-tert.-Butylcyclohexanon, 4-tert.-
15 Butylcyclohexanon, 2-Methylcyclohexanon und 3,3,5-Trimethylcyclohexanon eingesetzt werden.

11. Verwendung strahlenhärtbarer Harze nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,
20 dass in den carbonylhydrierten Keton-Aldehydharzen der Komponente A) Acetophenon, Cyclohexanon, 4-tert.-Butylcyclohexanon, 3,3,5-Trimethylcyclohexanon und Heptanon allein oder in Mischung in der Komponente A) eingesetzt werden.

- 25 12. Verwendung strahlenhärtbarer Harze nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,
dass als Aldehyd-Komponente der carbonylhydrierten Keton-Aldehydharze in Komponente A) Formaldehyd, Acetaldehyd, n-Butyraldehyd und/oder iso-Butyraldehyd, Valerianaldehyd, Dodecanal allein oder in Mischungen eingesetzt werden.

- 30 13. Verwendung strahlenhärtbarer Harze nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet,

dass als Aldehyd-Komponente der carbonylhydrierten Keton-Aldehydharze in Komponente A) Formaldehyd und / oder para-Formaldehyd und / oder Trioxan eingesetzt werden.

- 5 14. Verwendung strahlenhärtbarer Harze nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass Hydrierungsprodukte der Harze aus Acetophenon, Cyclohexanon, 4-tert.-Butylcyclohexanon, 3,3,5-Trimethylcyclohexanon, Heptanon allein oder in Mischung und Formaldehyd als Komponente A) eingesetzt werden.
- 10 15. Verwendung strahlenhärtbarer Harze nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in den kernhydrierten Phenol-Aldehydharzen (Komponente B) die Aldehyde Formaldehyd, Butyraldehyd und/oder Benzaldehyd eingesetzt werden.
- 15 16. Verwendung strahlenhärtbarer Harze nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass nicht hydrierte Phenol-Aldehydharze im untergeordneten Maße eingesetzt werden.
- 20 17. Verwendung strahlenhärtbarer Harze nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in Komponente B) kernhydrierte Harze auf Basis alkylsubstituierter Phenole eingesetzt werden.
- 25 18. Verwendung strahlenhärtbarer Harze nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass 4-tert.-Butylphenol, 4-Amylphenol, Nonylphenol, tert.-Octylphenol, Dodecylphenol, Kresol, Xylenole sowie Bisphenole allein oder in Mischungen eingesetzt werden.
- 30 19. Verwendung strahlenhärtbarer Harze nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente C) Maleinsäure eingesetzt wird.

20. Verwendung strahlenhärtbarer Harze nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente C) (Meth)acrylsäure und/oder Derivate eingesetzt werden.
- 5
21. Verwendung strahlenhärtbarer Harze nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente C) (Meth)acryloylchlorid, Glycidyl(meth)acrylat, (Meth)acrylsäure und/oder deren niedermolekulare Alkylester und/oder Anhydriden allein oder in Mischung eingesetzt werden.
- 10
22. Verwendung strahlenhärtbarer Harze nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente C) Isocyanate, die über eine ethylenisch ungesättigte Gruppierung verfügen, bevorzugt (Meth)acryloylisocyanat, α,α -Dimethyl-3-isopropenylbenzylisocyanat, (Meth)acrylalkylisocyanat mit Alkylspacern, die über 1 bis 12, bevorzugt 2 bis 8, besonders bevorzugt 2 bis 6 Kohlenstoffatome verfügen, bevorzugt Methacrylethylisocyanat, Methacrylbutylisocyanat, eingesetzt werden.
- 15
23. Verwendung strahlenhärtbarer Harze nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente C) Umsetzungsprodukte aus Hydroxyalkyl(meth)acrylaten, deren Alkylspacer über 1 bis 12, bevorzugt 2 bis 8, besonders bevorzugt 2 bis 6 Kohlenstoffatome verfügen, mit Diisocyanate eingesetzt werden.
- 20
24. Verwendung strahlenhärtbarer Harze nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass Diisocyanate ausgewählt aus Cyclohexandiisocyanat, Methylcyclohexandiisocyanat, Ethylcyclohexandiisocyanat, Propylcyclohexandiisocyanat, Methyl-diethylcyclohexandiisocyanat, Phenylendiisocyanat, Toluylendiisocyanat, Bis(isocyanatophenyl)methan, Propandiisocyanat, Butandiisocyanat, Pentandiisocyanat, Hexandiisocyanat, z. B. wie Hexamethylendiisocyanat (HDI) oder 1,5-Diisocyanato-2-
- 25
- 30

methylpentan (MPDI), Heptandiisocyanat, Octandiisocyanat, 1,6-Diisocyanato-2,4,4-trimethylhexan, 1,6-Diisocyanato-2,2,4-trimethylhexan (TMDI), 4-Isocyanatomethyl-1,8-octandiisocyanat (TIN), Dekandi- und -triisocyanat, Undekandi- und -triisocyanat, Dodecandi- und -triisocyanat, Isophorondiisocyanat (IPDI), Bis(isocyanatomethylcyclohexyl)methan (H_{12} MDI), Isocyanatomethylmethylcyclohexylisocyanat, 2,5(2,6)-Bis(isocyanatomethyl)bicyclo[2.2.1]heptan (NBDI), 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan (1,3- H_6 -XDI), 1,4-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan (1,4- H_6 -XDI) allein oder in Mischungen, eingesetzt werden.

25. Verwendung strahlenhärter Harze nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, dass Polyisocyanate hergestellt durch Trimerisierung, Allophanatisierung, Biuretisierung und/oder Urethanisierung einfacher Diisocyanate eingesetzt werden.

26. Verwendung strahlenhärter Harze nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente C) die Umsetzungsprodukte im molaren Verhältnis von 1:1 von Hydroxyethylacrylat und/oder Hydroxyethylmethacrylat mit Isophorondiisocyanat und/oder H_{12} MDI und/oder HDI eingesetzt werden.

27. Verwendung strahlenhärter Harze nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass 1 mol des carbonylhydrierten Keton-Aldehydharzes und/oder kernhydrierten Phenol-Aldehydharzes – bezogen auf M_n – und 0,5 bis 15 mol, bevorzugt 1 bis 10 mol, besonders 2 bis 8 mol der ungesättigten Verbindung eingesetzt werden.

28. Verwendung strahlenhärter Harze nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche als Hauptkomponente, Basiskomponente oder Zusatzkomponente in strahlungshärtenden Beschichtungsstoffen wie Primern, Füllern, Basis-, Deck- und Klarlacken sowie in strahlungshärtenden Klebstoffen, Druckfarben und Tinten, Polituren, Lasuren, Pigmentpasten und Masterbatches, Spachtelmassen, Kosmetikartikeln und / oder Dicht- und Dämmstoffen.

29. Verwendung strahlenhärter Harze nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche für Metalle, Kunststoffe, Holz, Papier, Textilien und Glas sowie mineralische Untergründe.

5

30. Verwendung strahlenhärter Harze nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass weitere Oligomere und / oder Polymere enthalten sind.

10

31. Verwendung strahlenhärter Harze nach Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, dass weitere Oligomere und/oder Polymere ausgewählt aus der Gruppe der Polyurethane, Polyester, Polyacrylate, Polyolefine, Naturharze, Epoxidharze, Silikonöle und -harze, Aminharze, fluorhaltigen Polymere und ihre Derivate allein oder in Kombination enthalten sind.

15

32. Verwendung strahlenhärter Harze nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten sind.

20

33. Verwendung strahlenhärter Harze nach Anspruch 32, dadurch gekennzeichnet, dass Hilfs- und Zusatzstoffe, ausgewählt aus Inhibitoren, organischen Lösemitteln, die ggf. ungesättigte Gruppierungen enthalten, grenzflächenaktiven Substanzen, Sauerstoff- und / oder Radikalfängern, Katalysatoren, Lichtschutzmitteln, Farbaufhellern, Photoinitiatoren, Photosensibilisatoren, Thixotropiermitteln, Hautverhinderungsmitteln, Entschäumern, Farbstoffen, Pigmenten, Füllstoffen und/oder Mattierungsmitteln, enthalten sind.

25

Zusammenfassung:

Verwendung strahlenhärtbarer Harze auf Basis hydrierter Keton- und Phenol-Aldehydharze

5

Die Erfindung betrifft die Verwendung strahlenhärtbarer Harze auf Basis carbonylhydrierter Keton-Aldehyd- und kernhydrierter Phenol-Aldehydharze.